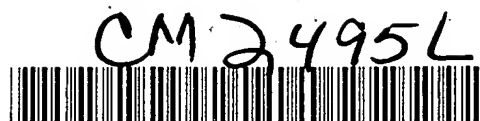


Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets



(11) EP 1 046 677 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.10.2000 Patentblatt 2000/43

(51) Int. Cl.⁷: C09B 62/513
// D06P1/384

(21) Anmeldenummer: 00107861.7

(22) Anmeldetag: 12.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

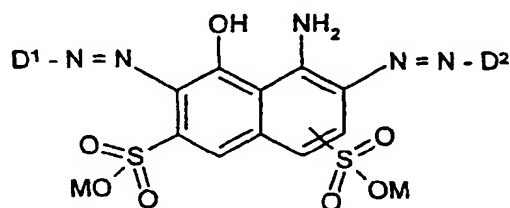
(30) Priorität: 22.04.1999 DE 19918159

(71) Anmelder:
DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland
KG
60318 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: Eichhorn, Joachim, Dr.
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Wasserlösliche Disazoverbindungen mit Arylcarbonamid-Diazokomponenten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

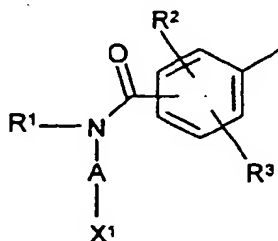
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I



(I)

worin

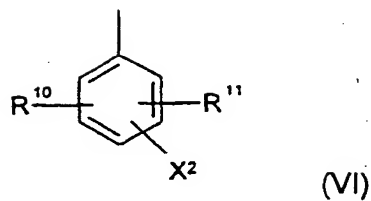
D¹ und D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel II



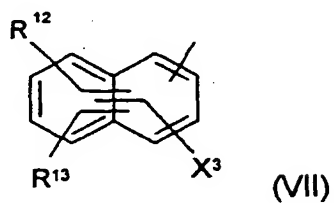
(II)

oder
für einen Phenylrest der allgemeinen Formel VI

EP 1 046 677 A1



oder für einen Naphthylrest der allgemeinen Formel VII



stehen, worin die Substituenten A, X^1 , X^2 , X^3 , M und R^1 bis R^{13} wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

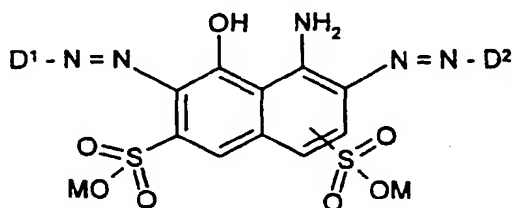
B schreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Disazofarbstoffe.

Aus verschiedenen Patentdokumenten sind bereits Disazofarbstoffe mit faserreaktiven Farbstoffeigenschaften bekannt, die beispielsweise Baumwolle in dunkelblauen bis schwarzen Nuancen färben. Dazu gehören auch Farbstoffe, die eine Diazokomponente mit einer Carbonamid-Funktion, entstanden aus einem aromatischen Carbonsäurederivat und einem aliphatischen Amin, enthalten. Beispielsweise seien DE-A 39 05 074, DE-A 39 05 270, EP-A 208 655, EP-A 221 013, EP-A 284 568, EP-A 309 406, EP-A 381 133 und EP-A 559 617 genannt. Die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Farbstoffe, wie z. B. Farbstärke und Aufbauverhalten in Abhängigkeit vom Färbeverfahren sind jedoch teilweise verbesserungsbedürftig.

[0002] Es wurde und gefunden, daß Disazo-Reaktivfarbstoffe auf Basis von 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäuren, die mindestens eine Diazokomponente mit einer N-Arylcarbonamid-Funktion, entstanden aus einem aromatischen Carbonsäurederivat und einem aromatischen Amin, enthalten, verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

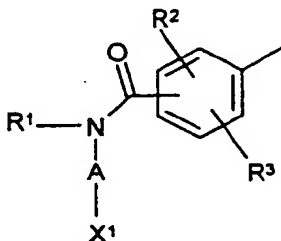
[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft somit Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I



(I)

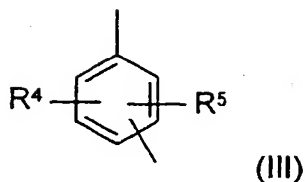
worin

D¹ und D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel II



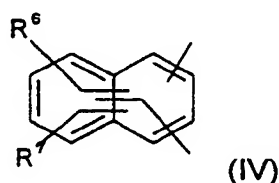
(II)

in der
 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl; und
 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind;
 A die Bedeutung einer Phenylen-Gruppe der allgemeinen Formel III



worin

R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen bedeuten; einer Naphthylen-Gruppe der allgemeinen Formel IV



worin

R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; oder einer Polymethylengruppe der allgemeinen Formel V

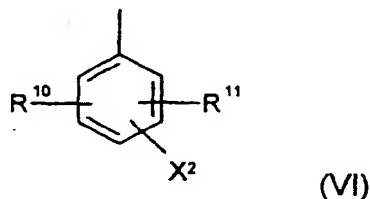


hat, worin

k eine ganze Zahl größer 1; und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und

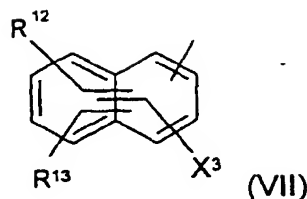
X^1 für Wasserstoff oder $-SO_2-Z$ steht; oder für einen Phenylrest der allgemeinen Formel VI



worin

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

X^2 eine der Bedeutungen von X^1 hat; oder für einen Naphthylrest der allgemeinen Formel VII



stehen, worin

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind;

X^3 eine der Bedeutungen von X^1 hat;

Z $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2Z^1$ oder Hydroxy bedeutet, worin

Z^1 Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; und

M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet;

wobei mindestens einer der Reste D^1 und D^2 für eine Gruppe der allgemeinen Formel II steht;

wobei im Falle, daß A für eine Gruppe der allgemeinen Formel V steht, R^1 für Aryl oder substituiertes Aryl steht; und wobei der Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel I mindestens eine Gruppe $-SO_2-Z$ enthält.

[0004] In den allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder im Rahmen ihrer Bedeutung voneinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

[0005] Für Substituenten R stehende (C_1-C_4) -Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für (C_1-C_4) -Alkoxygruppen.

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe. Eine für R^1 stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen aus der Reihe (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituierte Phenylgruppe. Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind.

[0006] Alkalisch eliminierbare Substituenten Z^1 , die in β -Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatgruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Z ist bevorzugt Vinyl, β -Chlorethyl und insbesondere bevorzugt β -Sulfatoethyl.

[0007] Die Gruppen „Sulfo“, „Carboxy“, „Thiosulfato“, „Phosphato“, und „Sulfato“ schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-SO_3M$, Thiosulfatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-S-SO_3M$, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-COOM$, Phosphatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-OPO_3M_2$ und Sulfatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-OSO_3M$, jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

[0008] Die Farbstoffe der allgemeinen Formel I können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen $-SO_2Z$ besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen $-SO_2Z$ zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen $-CH_2CH_2Z^1$, bevorzugt β -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel I teilweise Vinylsulfonylgruppen, so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

[0009] Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

[0010] k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

[0011] Die Substituenten R^1 bis R^{13} bedeuten bevorzugt Wasserstoff, R^8 , R^7 , R^{12} und R^{13} darüberhinaus auch noch Sulfo.

[0012] Im Falle, daß A für Phenylen und X^1 für $-SO_2Z$ stehen, steht die SO_2Z -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-

Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel II steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in β -Stellung an den Naphthalinkern gebunden. Im Falle, daß D¹ oder D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel VII steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in β -Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

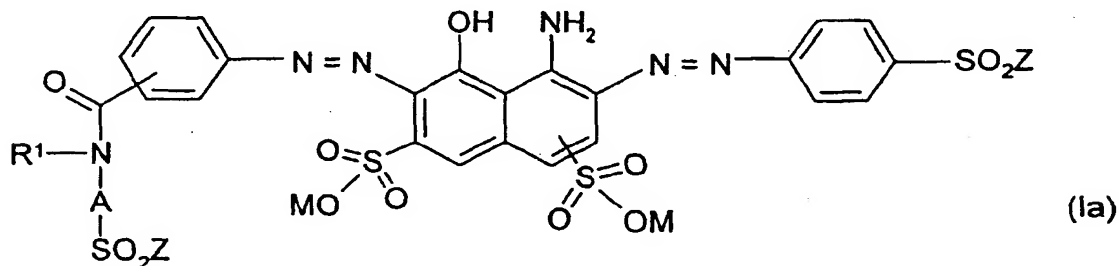
Im Falle, daß D¹ oder D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel VI und X² für -SO₂Z stehen, steht die SO₂Z-Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Diazogruppe.

[0013] Beispiele für für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylene, 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 2-Chlor-1,4-phenylene, 2-Chlor-1,5-phenylene, 2-Brom-1,4-phenylene, 2-Sulfo-1,4-phenylene, 2-Sulfo-1,5-phenylene, 2-Methoxy-1,5-phenylene, 2-Ethoxy-1,5-phenylene, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylene, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylene, 2-Methyl-1,4-phenylene, 2,6-Naphthylen, 2,8-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 2-Sulfo-1,4-phenylene, 2-Methoxy-1,5-phenylene, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylene, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylene oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt genannten Alkylengruppen der Rest R¹ bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

[0014] Für D¹ oder D² stehende Gruppen der allgemeinen Formel VI und VII sind beispielsweise 2-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Carboxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Ethoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-(β -Thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β -thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β -phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyl-phenyl, 2-Chlor-4-(β -chlorethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(β -chlorethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-(β -Acetoxyethylsulfonyl)-phenyl, 6- oder 8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl, 6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-yl, bevorzugt hiervon 3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonylphenyl.

[0015] Bevorzugte erfindungsgemäße Reaktivfarbstoffe haben die allgemeine Formel Ia

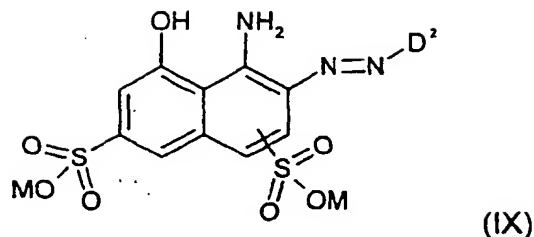


worin R¹, A, und Z wie oben angegeben definiert sind. Besonders bevorzugt steht in der allgemeinen Formel Ia A für Phenylene und Z für Vinyl oder β -Sulfatoethyl. Ganz besonders bevorzugt steht in der allgemeinen Formel Ia A für Phenylene, R¹ für Wasserstoff und Z für Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

[0016] Die Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel I lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, daß man ein Amin der allgemeinen Formel VIII



worin D² wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diaziiert, beispielsweise mittels Alkalinitrit bei -5 bis +15°C in stark saurem wäßrigen Medium unterhalb eines pH-Wertes von 1,5, und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend in wässrigem Medium mit 1-Amino-8-hydroxy-3,6-disulfosäure (H-Säure) bzw. 1-Amino-8-hydroxy-4,6-disulfosäure (K-Säure) bei einem pH-Wert von 0 bis 2 und einer Temperatur von 0 bis 10°C zum Monazofarbstoff der allgemeinen Formel IX



umgesetzt wird, wobei D^2 und M die oben genannten Bedeutungen besitzen und im Anschluß daran ein Amin der allgemeinen Formel X

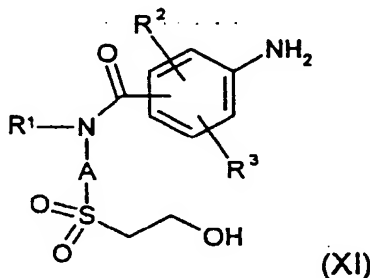


worin D^1 wie oben angegeben definiert ist, in der üblichen Weise diaziiert und dann mit dem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel IX bei einem pH-Wert von 4 bis 7,5, bevorzugt bei 5 bis 6, und einer Temperatur von 5 bis 20°C, bevorzugt zwischen 10 und 15°C, zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel I gekuppelt wird.

[0017] Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel I aus den Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, so beispielsweise entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, bzw. durch Alkoholzusatz oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise Sprühtrocknung, wobei der Reaktionslösung eine Puffersubstanz zugefügt werden kann.

[0018] Die Herstellung der Amine der allgemeinen Formeln VIII und X, soweit sie eine Gruppe der allgemeinen Formel II enthalten, kann auf bekannte Weise (z.B. DAS 1 126 547) erfolgen, so durch Kondensation eines hinsichtlich R^1 und A entsprechend substituierten aromatischen primären oder sekundärenamins mit einem hinsichtlich R^2 und R^3 entsprechend substituierten Nitrobenzoylchlorid in wässrigem Medium unter Zusatz einer Base, beispielsweise Natriumcarbonat, bei einem pH-Wert zwischen 7 und 11 und bei Temperaturen von 50 bis 95°C mit anschließender Reduktion der Nitrogruppe zum Amin bei höherer Temperatur, vorzugsweise 60 bis 95°C, unter Verwendung üblicher Reduktionsmittel wie z.B. Natriumhydrogensulfidlösung, Eisen in saurer Lösung, bzw. durch katalytische Hydrierung.

[0019] Im Falle, daß X^1 für $-SO_2Z$ steht mit $Z^1 = \text{Hydroxy}$ kann das zugehörige Amin der allgemeinen Formel XI



worin R^1 bis R^3 und A die oben angeführten Bedeutungen besitzen, in der üblichen Weise, beispielsweise mit Monohydrat, Oleum oder unter Verwendung von Chlorsulfonsäure, verestert und anschließend diaziiert, bzw. mit Nitrosylschwefelsäure bevorzugt bei Temperaturen von 10 bis 30°C gleichzeitig verestert und diaziiert werden.

[0020] Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel I können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie soweit erforderlich die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Außerdem können sie desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Trinatriumcitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispiels-

weise schimmelverhütende Mittel.

[0021] Im allgemeinen liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel I als Farbstoffpulver mit einem Gehalt von 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, an Farbstoff vor. Diese Farbstoffpulver können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel I in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%. Die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

[0022] Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffe der allgemeinen Formel I anfallende Lösungen, ggf. nach Zusatz einer Puffersubstanz und ggf. nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparationen der färberischen Verwendung zugeführt werden.

[0023] Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I haben faserreaktive Eigenschaften und besitzen sehr gute Farbstoffeigenschaften. Sie können deshalb zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, wie auch von Leder, verwendet werden.

[0024] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und carbonamidgruppenhaltigen Materialien bzw. Verfahren zu deren Anwendung auf diesen Substraten. Eingeschlossen sind hierbei auch die Massefärbung, beispielsweise Folien aus Polyamid, und die Druckfärbung. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere als Textilfasermaterialien, wie in Form von Geweben oder als Game, wie in Form von Strängen und Wickelkörpern.

[0025] Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern. Regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zeliwolle und viskose Kunstseide.

[0026] Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

[0027] Die Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere für faserreaktive Farbstoffe, bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

[0028] So erhält man mit ihnen z.B. auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und ggf. neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, marineblaue Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten sowie ausgezeichnetem Farbaufbau bei hohen Fixiergraden. Man färbt bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln, im wässrigen Bad. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I beschleunigenden Neutralsalze können dem Bad gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Die Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I eignen sich jedoch auch sehr gut für salzioses bzw. salzarmes Färben und können so beispielsweise in niedrigen Farbtiefen ohne jeden Salzzusatz, in mittleren Farbtiefen mit sehr geringem Salzzusatz wie maximal 5g/l Elektrolytsalz und in höheren Farbtiefen mit maximal 10g/l Elektrolytsalz gefärbt werden, wobei in allen Fällen farbstarke Färbungen erhalten werden.

[0029] Niedrige Farbtiefen sind im Rahmen dieser Erfindung solche, bei denen nicht mehr als 2 Gewichtsprozent Farbstoff, bezogen auf das Substrat, eingesetzt werden. Unter mittleren Farbtiefen sind mehr als 2 bis maximal 4 Gewichtsprozent Farbstoff und unter höheren Farbtiefen mehr als 4 bis maximal 10 Gewichtsprozent Farbstoff, jeweils bezogen auf das Substrat, zu verstehen.

[0030] Somit ist es möglich, sowohl die Abwasserbelastung von Färbereiabwässern als auch die damit verbundenen Kosten, zum Teil deutlich zu reduzieren.

[0031] Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten mit hohen Fixiergraden und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

[0032] Ebenfalls erhält man nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die entweder einphasig durchgeführt werden können, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumcarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel und den Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel I enthaltenden Druckpaste und durch anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder die zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer, das Farbmittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Fixieren entweder durch Hindurchführen der bedruckten Ware durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen

Klotzflotte mit anschließendem Verweilen dieses behandelten Materials oder anschließendem Dämpfen oder anschließender Behandlung mit Trockenhitze, durchgeführt werden können, farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

[0033] Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den Reaktivfarbstoffen der allgemeinen Formel I erhaltenen Fixiergrade sehr hoch.

[0034] Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

[0035] Die säurebindenden und die Fixierung der Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren, ebenso Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.

[0036] Durch die Behandlung der Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung, werden diese chemisch an die Cellulosefaser gebunden. Insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Anteilen des Farbstoffs sehr gute Naßechtheiten, zumal sich solche nicht fixierten Anteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit auswaschen lassen.

[0037] Die Färbungen auf Polyurethan- und Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat und/oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zwecks Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Amino-naphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C (unter Druck) ausgeführt werden.

[0038] Die mit den erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffen der allgemeinen Formel I hergestellten Färbungen und Drucke zeichnen sich durch klare Nuancen aus. Insbesondere die Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien besitzen, wie bereits erwähnt, darüber hinaus eine hohe Farbstärke, gute Licht- und Naßechtheiten sowie gute Bügel- und Reibechtheiten. Besonders hervorzuheben sind die auf Cellulosefasermaterialien erzielbaren hohen Fixierausbeuten, die über 90% betragen können, sowie der sehr gute Farbaufbau, eingeschlossen das Ausziehverfahren unter Einsatz reduzierter Neutralsalzmengen bzw. vollständiger Verzicht auf Salzzusatz, je nach Farbtiefe, d.h. eingesetzte Farbstoffmenge. Ein weiterer Vorteil der Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel I besteht in der leichten Auswaschbarkeit der beim Druck- oder Färbvorgang nicht fixierten Anteile, wodurch der Waschvorgang der bedruckten oder gefärbten Cellulosefasermaterialien mit geringen Waschflottenmengen und gegebenenfalls einer energiesparenden Temperaturführung während des Waschvorgangs bewerkstelligt werden kann.

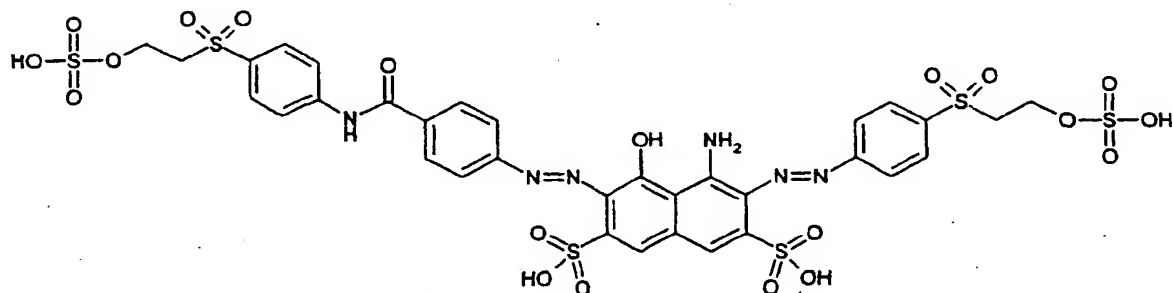
[0039] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säure angegeben. Im allgemeinen werden sie in Form ihrer Alkalimetallsalze, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

[0040] Die für die erfindungsgemäßen Farbstoffe angegebenen Absorptionsmaxima (in nm) im sichtbaren Bereich wurden anhand ihrer Alkalimetallsalze in wäßriger Lösung ermittelt.

Beispiel 1

[0041] 80 Teile konz. Schwefelsäure werden unter Kühlung bei maximal 10°C mit 7 Teilen Natriumnitrit versetzt, kurz nachgerührt und dann 30 min auf 70°C erwärmt bis das Nitrit gelöst ist. Bei 20°C werden weitere 90 Teile konz. Schwefelsäure sowie 32 Teile 4-Amino-N-(4-((β -hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid bis zu einer Temperatur von max. 30°C eingetragen und 3 Stunden bei 20-25°C nachgerührt. Die durch gleichzeitige Veresterung und Diazotierung

erhaltene Produktsuspension wird abgekühlt und langsam auf Eis gegeben, wobei durch weitere Eiszugabe die Temperatur unter 20°C gehalten und anschließend der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen wird. Das Diazoniumsalz wird über eine Nutsche abfiltriert, in 75 Teilen Wasser suspendiert und bei 15-20°C und einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 langsam zu einer Lösung von 56 Teilen des auf übliche Weise durch Kupplung von diazotiertem 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoethyl)-sulfon auf 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure(H-Säure) bei pH 0,7-1,5 hergestellten roten Monoazofarbstoffs in 100 Teilen Wasser gegeben, wobei der angeführte pH-Wert von 4,5 bis 5,5 mittels Natriumcarbonat eingestellt und gehalten wird. Es wird bei ca. 20°C solange nachgerührt bis sich der pH-Wert nicht mehr verändert. Der entstandene marineblaue Bisazofarbstoff der Formel



mit einem Absorptionsmaximum von 608 nm, kann auf übliche Weise aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B. durch Aussalzen mit Kaliumchlorid bzw. Ausfällen durch Ethanol-Zusatz oder Eindampfen der Farbstofflösung im Vakuum bei 50 °C bzw. durch Sprühtrocknung.

Der Farbstoff besitzt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefert nach in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Anwendungsverfahren, einschließlich dem Ausziehverfahren unter salzarmen bzw. salzlosen Färbbedingungen, auf den in der Beschreibung genannten Materialien, Färbungen und Drucke in tiefen marineblauen Tönen mit guten Echtheitseigenschaften.

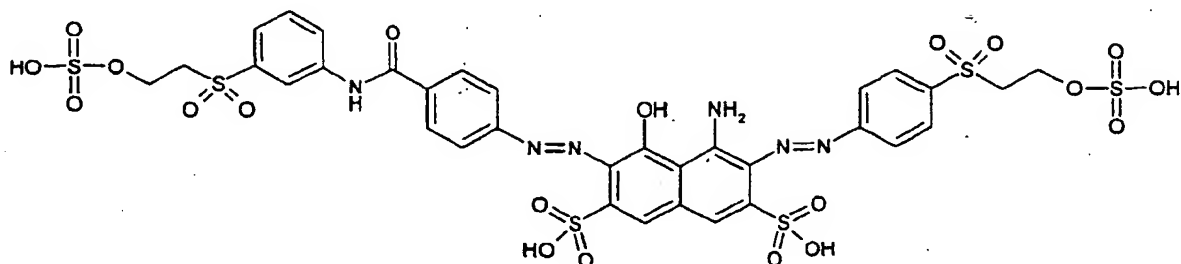
Beispiel 2

[0042] 32 Teile 4-Amino-N-(4-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid werden bei einer Temperatur bis zu 30°C in 184 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen und 5 Stunden nachgerührt. Die Veresterungssuspension wird langsam auf Eis gegeben, wobei durch weitere Eiszugabe die Temperatur unter 20°C gehalten wird. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, der feuchte Preßkuchen in 200 Teilen Wasser mit 15,6 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6 gestellt und mit 7,6 Teilen Natriumnitrit (in Form einer 5n wässrigen Lösung) versetzt. Die erhaltene Suspension wird langsam zu einer Mischung aus 100 Teilen Eis und 22,1 Teilen konz. Schwefelsäure getropft und 1 Stunde bei einer Temperatur von 5-10°C nachgerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit einer 1n wässrigen Amidosulfonsäurelösung zersetzt und die Diazoniumsalzsuspension auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durch Kupplung auf den angegebenen roten Monoazofarbstoff 2-(4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl)-azo-3, 6-disulfo-1-amino-8-hydroxy-naphthalin zum marineblauen Bisazofarbstoff umgesetzt, der wie in Beispiel 1 angegeben isoliert werden kann und die gleichen guten Farbstoffeigenschaften wie die erfindungsgemäße Disazoverbindung des Beispiels 1 besitzt.

Beispiel 3

[0043] 32 Teile 4-Amino-N-(3-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid werden bei einer Temperatur zwischen 20 und 30°C in 202 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen und 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Veresterungsgemisch wird auf 0 bis 10°C abgekühlt und langsam zu einer Mischung aus 50 Teilen Eis und 50 Teilen Wasser gegeben, wobei durch weitere Zugabe von 250 Teilen Eis die Temperatur unter 15°C gehalten wird. Der ausgefallene Aminosulfon-Ester wird nach 30-minütigem Nachrühren abfiltriert und mit 50 Teilen Eiswasser gewaschen. Der feuchte Preßkuchen wird in 200 Teilen Wasser unter Zusatz von 100 Teilen Eis suspendiert und mit 7,6 Teilen Natriumnitrit (in Form einer 5n wässrigen Lösung) bei einem pH-Wert kleiner 1,5 und einer Temperatur von 5 bis 10°C innerhalb 2 Stunden diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit einer 1n wässrigen Amidosulfonsäurelösung zersetzt und das Diazoniumsalz zu in 100 Teilen Wasser gelösten 58 Teilen des in üblicher Weise hergestellten roten Monoazofarbstoffs 2-(4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl)-azo-3,6-disulfo-1-amino-8-hydroxy-naphthalin gegeben und bei einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5 und einer Temperatur von 10 bis 20°C zum Bisazofarbstoff gekuppelt. Der angegebene pH-Bereich wird

dabei durch Zusatz von festem Natriumcarbonat eingestellt und gehalten. Der entstandene marineblaue Bisazofarbstoff der Formel



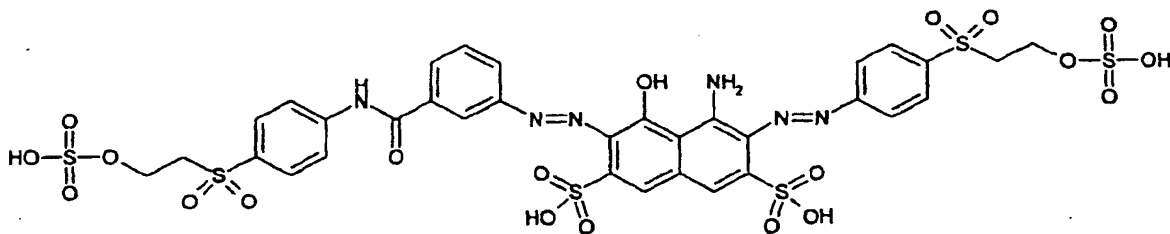
mit einem Absorptionsmaximum von 609 nm, kann auf übliche Weise aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B. durch Aussalzen mit Kaliumchlorid oder Eindampfen der Farbstofflösung im Vakuum bei 50 °C.

Beispiel 4

[0044] 32 Teile 4-Amino-N-(3-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit 202 Teilen konz. Schwefelsäure verestert und isoliert. Der feuchte Preßkuchen wird in 100 Teile Wasser eingetragen, mit 7,8 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6 gestellt, kurz nachgerührt und mit 7,6 Teilen Natriumnitrit (in Form einer 5n wässrigen Lösung) versetzt. Die erhaltene Suspension wird langsam zu einer Mischung aus 100 Teilen Eis und 18,4 Teilen konz. Schwefelsäure getropft und 2 Stunden bei einer Temperatur von 5-10°C nachgerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit einer 1n wässrigen Amidosulfonsäurelösung zersetzt und die Diazoniumsalzsuspension auf die in Beispiel 3 beschriebene Weise durch Kupplung auf den angegebenen roten Monoazofarbstoff 2-(4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl)-azo-3,6-disulfo-1-amino-8-hydroxy-naphthalin zum marineblauen Bisazofarbstoff umgesetzt, der wie in Beispiel 3 angegeben isoliert werden kann.

Beispiel 5

[0045] 32 Teile 3-Amino-N-(4-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid werden bei einer Temperatur zwischen 20 und 30°C in 202 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen und 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Verestergemisch wird auf 0 bis 10°C abgekühlt und langsam auf 85 Teile Eis gegeben, wobei durch weiteren Zusatz von 250 Teilen Eis die Temperatur unter 20°C gehalten wird. Der ausgefallene Aminosulfon-Ester wird nach kurzem Nachrühren abfiltriert und in 165 Teile Wasser eingetragen, mit 40 Teilen Natriumcarbonat auf pH 5 gestellt und mit 8 Teilen Natriumnitrit (in Form einer 5n wässrigen Lösung) versetzt. Die erhaltene Suspension wird langsam zu einer Mischung aus 85 Teilen Eis und 42 Teilen konz. Schwefelsäure getropft und 1,5 Stunden bei einer Temperatur von 5-10°C nachgerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit einer 1n wässrigen Amidosulfonsäurelösung zersetzt und die Diazoniumsalzsuspension bei 10-20°C und einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 langsam zu einer Lösung von 56 Teilen des auf übliche Weise durch Kupplung von diazotiertem 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoethyl)-sulfon auf 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure(H-Säure) bei pH 0,7-1,5 hergestellten roten Monoazofarbstoffs in 165 Teilen Wasser gegeben, wobei der angeführte pH-Wert von 4,5 bis 5,5 mittels Natriumcarbonat eingestellt und gehalten wird. Es wird bei ca. 20°C solange nachgerührt bis sich der pH-Wert nicht mehr verändert. Der entstandene marineblaue Bisazofarbstoff der Formel

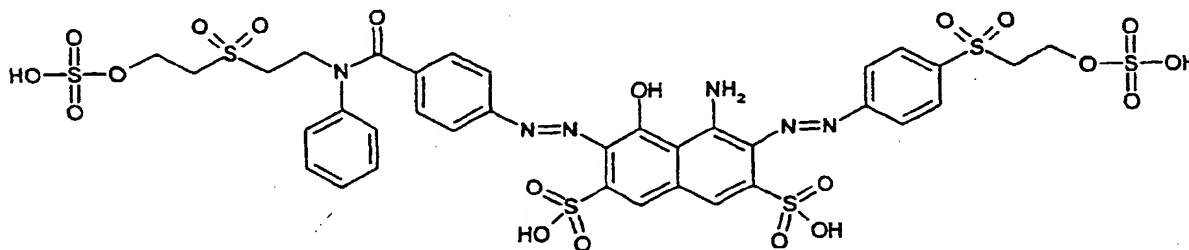


mit einem Absorptionsmaximum von 604 nm kann auf übliche Weise aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B.

durch Aussalzen mit Kaliumchlorid bzw. Ausfällen durch Ethanol-Zusatz oder Eindampfen der Farbstofflösung im Vakuum bei 50 °C bzw. durch Sprühtrocknung.

B ispiel 6 80 Teile konz. Schwefelsäure werden unter Kühlung bei maximal 10°C mit 7 Teilen Natriumnitrit versetzt, kurz nachgerührt und dann 30 min auf 70°C erwärmt bis das Nitrit gelöst ist. Bei 20°C werden weitere 90 Teile konz. Schwefelsäure sowie 35 Teile 4-Amino-N-(2-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)ethyl)-N-phenyl-benzamid bis zu einer Temperatur von max. 30°C eingetragen und 2 Stunden bei 20-25°C nachgerührt. Die durch gleichzeitige Veresterung und Diazotierung erhaltene Produktsuspension wird abgekühlt, langsam auf 50 Teile Eis gegeben, dabei durch weitere Zugabe von 200 Teilen Eis die Temperatur unter 20°C gehalten und anschließend der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen. Die so erhaltene Suspension wird bei 15-20°C und einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 langsam zu einer Lösung von 55 Teilen des auf übliche Weise durch Kupplung von diazotiertem 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoethyl)-sulfon auf 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) bei pH 0,7-1,5 hergestellten roten Monoazofarbstoffs in 100 Teilen Wasser gegeben, wobei der angeführte pH-Wert von 4,5 bis 5,5 mittels insgesamt 174 Teilen Natriumcarbonat eingestellt und gehalten wird. Es wird bei ca. 20°C solange nachgerührt bis sich der pH-Wert nicht mehr verändert. Das aus der Farbstofflösung ausgefallene Natriumsulfat wird abfiltriert, ggf. weiteres Natriumsulfat ausgefroren und abfiltriert, und der entstandene marineblaue Bisazofarbstoff der Formel

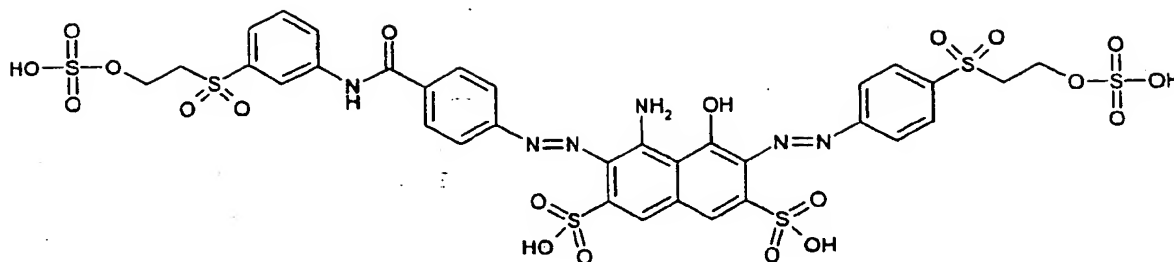
[0046]



mit einem Absorptionsmaximum von 612 nm auf übliche Weise aus der Reaktionsmischung isoliert, z.B. durch Eindampfen der Farbstofflösung im Vakuum bei 50 °C bzw. durch Sprühtrocknung.

B ispiel 7

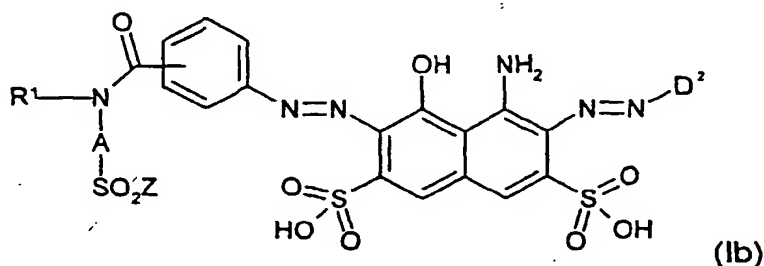
[0047] 32 Teile 4-Amino-N-(3-((β-hydroxyethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit 202 Teilen konz. Schwefelsäure verestert und isoliert. Der feuchte Preßkuchen wird in 200 Teile Wasser eingetragen und mit 7,6 Teilen Natriumnitrit (in Form einer 5n wässrigen Lösung) versetzt. Die erhaltene Suspension wird langsam zu einer Mischung aus 100 Teilen Eis und 11,6 Teilen 31 %-iger Salzsäure getropft und 2 Stunden bei einer Temperatur von 5-10°C nachgerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit einer 1n wässrigen Amidosulfonsäurelösung zer- setzt und zur Diazoniumsalzsuspension 31 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) innerhalb 10 Minuten zugegeben. Mit insgesamt 1,6 Teilen Natriumhydrogencarbonat wird ein pH-Wert zwischen 0,7 und 1,5 ein- gestellt und gehalten und über Nacht bei einer Temperatur zwischen 10 und 20°C nachgerührt. Zur so erhaltenen roten Monoazoverbindung tropft man anschließend bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 und einer Temperatur zwischen 10 und 20°C eine Diazoniumsalzsuspension, die aus 28,4 Teilen 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoethyl)-sulfon durch Diazo- tieren auf bekannte Weise mit Natriumnitrit in saurem wässrigen Medium bei einer Temperatur zwischen 5 und 10°C hergestellt wurde. Der angegebene pH-Bereich wird durch Zugabe von insgesamt 23 Teilen Natriumcarbonat einge- stellt und gehalten. Es wird über Nacht nachgerührt und dann der entstandene marineblaue Bisazofarbstoff der Formel



mit einem Absorptionsmaximum von 587 nm auf übliche Weise, z.B. durch Aussalzen mit Kaliumchlorid bzw. Ausfällen durch Ethanol-Zusatz oder Eindampfen der Farbstofflösung im Vakuum bei 50 °C bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Beispiele 8 - 25

[0048] In den nachfolgenden Tabellenbeispielen werden weitere erfindungsgemäße Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel Ib



beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog den obengenannten Beispielen 1 - 6 aus der Diazokomponente D²-NH₂, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und einem Amin mit entsprechend substituierter Carbonamidfunktion als weitere Diazokomponente, herstellen. Sie besitzen sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben die vorstehend genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, in marineblauen Farbtönen in hoher Farbstärke und guten Echtheiten.

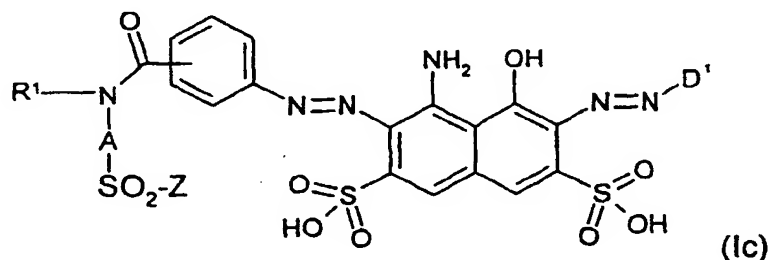
Beisp.	Carbonamidposition	A	R ¹	Z	D ²
8	para	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
9	para	2-Chlor-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
10	para	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
11	para	2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
12	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
13	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Chlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

(fortgesetzt)

Beisp.	Carbonamidposition	A	R ¹	Z	D ²
14	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
15	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	1-Sulfo-6-(β-sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl
16	meta	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
17	meta	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
18	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
19	para	1-Sulfo-2,6-naphthylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
20	para	1,3-Propylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
21	meta	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
22	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid-4-yl
23	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl)sulfonyl)phenyl)benzamid-4-yl
24	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	6-Sulfonaphth-2-yl
25	para	1,3-Phenylen	H	Hydroxy	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

Beispiele 26 -46

[0049] In den nachfolgenden Tabellenbeispielen werden weitere erfindungsgemäße Reaktivfarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel Ic

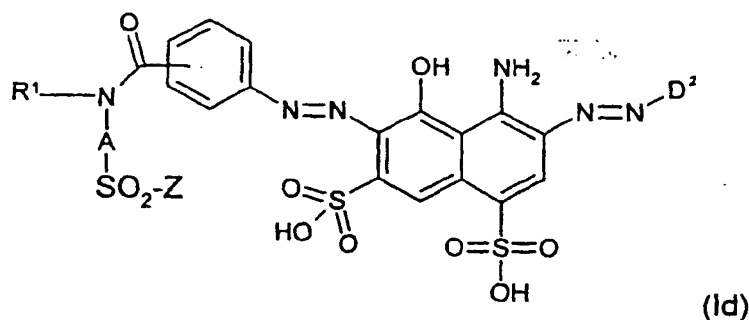


beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem obengenannten Beispiel 7 aus einem Amin mit entsprechend substituierter Carbonamidfunktion als im sauren Medium angekuppelte Diazokomponente, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und der weiteren Diazokomponente D¹-NH₂, herstellen. Sie besitzen sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben die in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, in marineblauen Farbtönen in hoher Farbstärke und guten Echtheiten.

Beisp.	Carbonamidposition	A	R ¹	Z	D ¹
26	para	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
27	para	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
28	para	2-Chlor-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
29	para	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
30	para	2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
31	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
32	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
33	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
34	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	1-Sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl
35	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
36	meta	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
37	meta	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
38	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
39	para	1-Sulfo-2,6-naphthylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
40	para	1,3-Propylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
41	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
42	meta	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
43	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β -sulfatoethyl)sulfonyl)-phenyl)benzamid-4-yl
44	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β -sulfatoethyl)sulfonyl)phenyl)-benzamid-4-yl
45	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	6-Sulfonaphth-2-yl
46	para	1,3-Phenylen	H	Hydroxy	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

Beispiele 47 -68

[0050] In den nachfolgenden Tabellenbeispielen werden weitere erfindungsgemäße Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel Id



beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog den obengenannten Beispielen 1 - 6 aus der Diazokomponente D²-NH₂, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-4,6-disulfonsäure und einem Amin mit entsprechend substituierter Carbonamidfunktion als weiterer Diazokomponente herstellen. Sie besitzen sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben die in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, in marineblauen Farbtönen in hoher Farbstärke und guten Echtheiten.

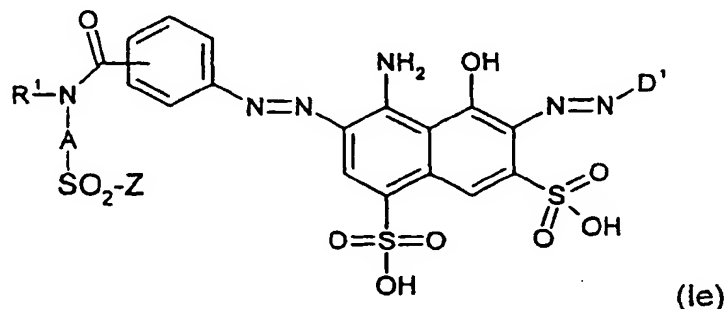
Beisp.	Carbonamidposition	A	R ¹	Z	D ²
47	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
48	para	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
49	para	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
50	para	2-Chlor-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
51	para	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
52	para	2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
53	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
54	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Chlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
55	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
56	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	1-Sulfo-6-(β-sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl
57	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
58	meta	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

(fortgesetzt)

Beisp.	Carbonamidposition	A	R ¹	Z	D ²
59	meta	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
60	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
61	para	1-Sulfo-2,6-naphthylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
62	para	1,3-Propylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
63	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
64	meta	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
65	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl) sulfonyl)phenyl)-benzamid-4-yl
66	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl) sulfonyl)phenyl)-benzamid-4-yl
67	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	6-Sulfonaphth-2-yl
68	para	1,3-Phenylen	H	Hydroxy	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

Beispiele 69 - 90

[0051] In den nachfolgenden Tabellenbeispielen werden weitere erfindungsgemäße Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel Ie



beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem obengenannten Beispiel 7 aus einem Amin mit entsprechend substituierter Carbonamidfunktion als im sauren Medium angekuppelter Diazokomponente, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-4,6-disulfonsäure und der weiteren Diazokomponente D¹-NH₂ herstellen. Si besitzen sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben die in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, in marineblauen Farbtönen in hoher Farbstärke und guten Echtheiten.

Beisp.	Carbonamid-position	A	R ¹	Z	D ¹
69	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
70	para	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
71	para	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
72	para	2-Chlor-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
73	para	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
74	para	2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
75	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
76	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Chlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
77	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
78	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	1-Sulfo-6-(β-sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl
79	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
80	meta	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
81	meta	2-Methoxy-1,5-phenylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
82	meta	1,4-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
83	para	1-Sulfo-2,6-naphthylen	H	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
84	para	1,3-Propylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
85	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
86	meta	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl
87	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl) sulfonyl)phenyl)-benzamid-4-yl
88	para	1,2-Ethylen	Phenyl	2-Sulfatoethyl	N-(3-((β-sulfatoethyl) sulfonyl)phenyl)-benzamid-4-yl
89	para	1,3-Phenylen	H	2-Sulfatoethyl	6-Sulfonaphth-2-yl

(fortgesetzt)

Beisp.	Carbonamid-position	A	R ¹	Z	D ¹
90	para	1,3-Phenylen	H	Hydroxy	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl

Anwendungsbeispiel 1

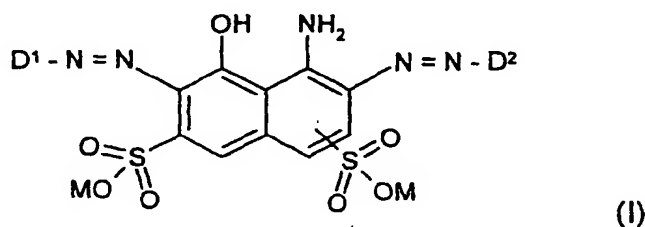
[0052] 2 Teile des gemäß Beispiel 1 oder 2 erhaltenen Farbstoffs werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbbades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-60°C) erhöht und diese Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wässrigen Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke marineblaue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 2

[0053] 4 Teile des gemäß Beispiel 1 oder 2 erhaltenen Farbstoffs und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke marineblaue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

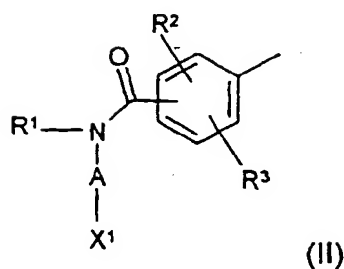
Anwendungsbeispiel 3

[0054] 8 Teile des gemäß Beispiel 1 oder 2 erhaltenen Farbstoffs und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 5 Teile Natriumcarbonat, 1,3 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke marineblaue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

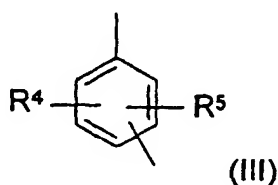
Patentansprüche**1. Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel I**

worin

D¹ und D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel II

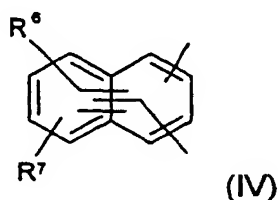


in der
 R^1 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl; und
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy,
 Amido oder Halogen sind;
 A die Bedeutung einer Phenylen-Gruppe der allgemeinen Formel III



worin

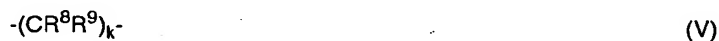
R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo,
 Carboxy, Amido oder Halogen bedeuten; einer Naphthylen-Gruppe der allgemeinen Formel IV



worin

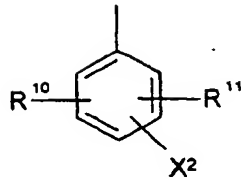
R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo,
 Carboxy, Amido oder Halogen sind;

oder einer Polymethylengruppe der allgemeinen Formel V



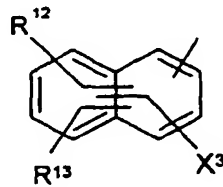
hat, worin

k eine ganze Zahl größer 1; und
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halo-
 gen oder Aryl sind; und
 X^1 für Wasserstoff oder $-SO_2-Z$ steht; oder
 für einen Phenylrest der allgemeinen Formel VI



(VI)

R¹⁰ und R¹¹ worin
 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy,
 Amido oder Halogen sind; und
 X² eine der Bedeutungen von X¹ hat; oder
 für einen Naphthylrest der allgemeinen Formel VII

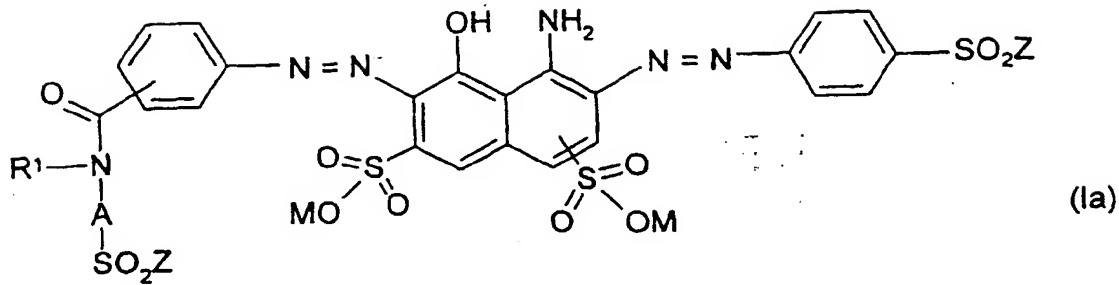


(VII)

R¹² und R¹³ stehen, worin
 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy,
 Amido oder Halogen sind;
 X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat;
 Z -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet,
 worin
 Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; und
 M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet;

wobei mindestens einer der Reste D¹ und D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel II steht;
 wobei im Falle, daß A für eine Gruppe der allgemeinen Formel V steht, R¹ für Aryl oder substituiertes Aryl steht;
 und
 wobei der Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel I mindestens eine Gruppe -SO₂-Z enthält.

2. Reaktivfarbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R¹ bis R⁵ und R⁸ bis R¹¹ Wasserstoff und R⁶, R⁷, R¹² und R¹³ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten.
3. Reaktivfarbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfoethyl bedeutet.
4. Reaktivfarbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er der allgemeinen Formel Ia

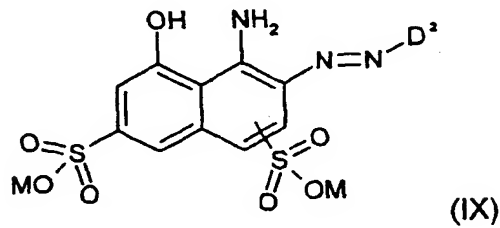


entspricht, worin A , Z und R^1 wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

5. Reaktivfarbstoff gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß A Phenylen und Z Vinyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.
6. Verfahren zur Herstellung eines Reaktivfarbstoffes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der allgemeinen Formel VIII



worin D² wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert, die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend in wässrigem Medium mit 1-Amino-8-hydroxy-3,6-disulfosäure (H-Säure) bzw. 1-Amino-8-hydroxy-4,6-disulfosäure (K-Säure) zum Monazofarbstoff der allgemeinen Formel IX



umsetzt und im Anschluß daran ein Amin der allgemeinen Formel X



worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in der üblichen Weise diazotiert und dann mit dem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel IX zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel I kuppelt.

7. Verwendung eines Reaktivfarbstoffes der allgemeinen Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben von hydroxyund/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 7861

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A, D	EP 0 559 617 A (CIBA GEIGY AG) 8. September 1993 (1993-09-08) * Ansprüche 1,8,9,17; Beispiele 191,192,204 *	1-7	C09B62/513 //D06F1/384
A	EP 0 384 276 A (HOECHST AG) 29. August 1990 (1990-08-29) * Ansprüche; Beispiel 5 *	1-7	
D	& DE 39 05 074 A 23. August 1990 (1990-08-23)		
A	EP 0 385 204 A (HOECHST AG) 5. September 1990 (1990-09-05) * Ansprüche; Beispiele 35-37,46-54 *	1-7	
D	& DE 39 05 270 A 23. August 1990 (1990-08-23)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09B
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. Juni 2000	Ginoux, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (03.82) (PatC03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 7861

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0559617 A	08-09-1993	DE 59307910 D	12-02-1998
		ES 2111731 T	16-03-1998
		JP 6093198 A	05-04-1994
		US 5391718 A	21-02-1995
		US 5530104 A	25-06-1996
		US 5731421 A	24-03-1998
EP 0384276 A	29-08-1990	DE 3905074 A	23-08-1990
		DE 59003384 D	16-12-1993
		ES 2060827 T	01-12-1994
		JP 2247259 A	03-10-1990
EP 0385204 A	05-09-1990	DE 3905270 A	23-08-1990
		JP 2247258 A	03-10-1990

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82